

## ЗАПАСЕННАЯ ЭНЕРГИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

А. А. ВОРОБЬЕВ, Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Н. М. ТИМОШЕНКО

В процессе взаимодействия излучения с твердым телом определенная доля энергии излучения необратимо рассеивается. Часть энергии излучения затрачивается на образование дефектов в твердом теле, определенное количество которых сохраняется после прекращения облучения, увеличивая при этом запас потенциальной энергии. Эта энергия, называемая запасенной, определяет собой суммарные нарушения, производимые радиацией в твердом теле. Энергия, запасенная в твердом теле, выделяется при его нагревании или растворении [1].

Полную запасенную энергию  $Q$ , выделяемую в образце в интервале температур между  $T_1$  и  $T_2$ , можно определить из уравнения

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C \cdot dT - \int_{t_1}^{t_2} R \cdot dt. \quad (1)$$

Первый член в правой части определяет собой количество тепла, аккумулируемое образцом в интервале температур между  $T_1$  и  $T_2$ , второй член соответствует количеству тепла, поступающему к образцу в течение времени  $t_2 - t_1$  со скоростью  $R$  кал/сек [2].

$C$  — теплоемкость вещества, причем предполагается, что отжиг не влияет на теплоемкость.

При совместном одинаковом нагреве облученного и необлученного образцов до температуры  $T_1$ , при которой начинается выделение запасенной энергии, температура облученного образца становится выше температуры необлученного образца и достигает максимума приблизительно при температуре  $T_2$ , при которой выделение энергии прекращается. Если повышение температуры происходит быстро ( $t_2 - t_1 \approx 0$ ), то количество тепла, передаваемое образцу от печи за время этого повышения температуры —  $\int_{t_1}^{t_2} R \cdot dt$ , ничтожно мало и величина  $Q$  может быть определена по

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dt = \bar{C}(T_2 - T_1). \quad (2)$$

Изучение законов запасаения энергии и ее величины в сочетании с изменением некоторых других свойств твердого тела позволяет получить ценные сведения о природе нарушений и их устойчивости [3].



Исследования энергии, запасенной в металлах при пластической деформации и облучении, позволили высказаться за аналогию в их действии. Сведения о запасенной энергии в диэлектриках относятся в основном для кристаллов NaCl, подвергнутых действию излучения [4, 5, 6, 7]. Эти исследования не вскрывают закономерностей в запасании энергии в ионных кристаллах и могут быть полезны лишь для некоторой оценки количественных результатов. Кроме того, полученные различными авторами экспериментальные результаты трудно сопоставить из-за неодинаковых методик исследования и предыстории исследуемого материала.

Исследования величины запасенной энергии и изменение ее от химического состава соединения проведены А. В. Кузьминой [8] для щелочногалоидных кристаллов, облученных  $\gamma$ -лучами. Автором установлена закономерность в изменении величины запасенной энергии в ряду щелочногалоидных кристаллов, а именно — в кристаллах с большей энергией решетки запасается под действием излучения большая энергия.

### Постановка исследований

В наших исследованиях были затронуты следующие вопросы:

1. Сохраняется ли зависимость величины запасенной энергии от химического состава, установленная для щелочногалоидных кристаллов, для другой группы ионных кристаллов, отличных от щелочногалоидных типом и энергией решетки.

2. Установить характер изменения величины запасенной энергии от дозы облучения, оценить долю запасенной энергии от поглощенной вещством энергии излучения.

3. Выяснить действие различных видов излучения на характер радиационных нарушений в одном и том же материале.

Поставленные задачи решались путем исследования запасенной энергии в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , и  $\text{BaF}_2$ , выращенных авторами по методу Стокбаргера [9] в графитовых тиглях в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст.

Кристаллы облучались в реакторе ИРТ-2000 ИЯФ смешанным потоком (поток быстрых нейтронов  $nV = 10^{11}$  нейтрон/см<sup>2</sup>сек. Поток тепловых нейтронов  $nV = 1,6 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup> сек). Облучение  $\gamma$ -лучами проводилось на источнике «Кобальт-60» с энергией 1,24 Мэв лучей служила установка РУП-200 (условия облучения напряжение — в дозном поле с интенсивностью 450 р/сек; источником рентгеновских 200 кВ, ток — 20 мА). Поглощенная энергия в случае рентгеновских и  $\gamma$ -лучей определялась расчетом [10].

Запасенная энергия измерялась методом дифференциально-термического анализа в высокотемпературном вакуумном калориметре [19].

### Результаты эксперимента

#### Зависимость запасенной энергии от химического состава соединения

Нагрев облученных кристаллов сопровождается отжигом дефектов, наведенных излучением и сохранившихся в кристалле после прекращения воздействия излучения, иными словами, выделением запасенной энергии.

На рис. 1 показана зависимость скорости выделения запасенной энергии  $\frac{dQ}{dT}$  от температуры для кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , облученных  $\gamma$ -лучами поглощенной дозой  $6,25 \cdot 10^7$  рад. Площади, ограни-



ченные осью абсцисс и кривыми скорости выделения энергии  $\frac{dQ}{dT}$ , определяют собой запасенную кристаллом энергию.

Как видно из рис. 1, для фторидов щелочноземельных металлов наблюдается зависимость запасенной энергии от химического состава. При одинаковой поглощенной энергии в  $\text{CaF}_2$  — материале с большей энергией решетки — аккумулируется энергии больше, чем в  $\text{BaF}_2$  — материале с наименьшей энергией решетки в ряду фторидов.

Эта зависимость сохраняется и в случае облучения кристаллов в реакторе. Из приведенной на рис. 2 зависимости запасенной энергии от энергии решетки соединения следует, что в случае облучения в реакторе радиационных нарушений в  $\text{CaF}_2$  больше, чем в  $\text{BaF}_2$ .

Запасенная энергия при облучении рентгеновскими лучами измерялась в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . При равной экспозиционной дозе облучения в  $\text{CaF}_2$  поглощается меньшая часть энергии рентгеновских лучей, чем в  $\text{SrF}_2$ ; запасенная же энергия в  $\text{CaF}_2$  больше, чем в  $\text{SrF}_2$ , т. е. сохраняется зависимость величины обратимых радиационных нарушений от энергии решетки соединения (табл. 1).

При облучении рентгеновскими лучами представляет интерес отношение запасенной энергии к поглощенной. Как видно из табл. 1, даже при меньшей поглощенной дозе отношение запасенной энергии к поглощенной ( $\eta$ ) для  $\text{CaF}_2$  на порядок больше, чем для  $\text{SrF}_2$ . Выше сказанное дает основание предположить, что: 1) если при облучении рентгеновскими лучами указанными дозами идет только образование радиационных нарушений на уже имеющих до облучения дефектах структуры, то их концентрация в  $\text{CaF}_2$  превосходит концентрацию в  $\text{SrF}_2$ . В пользу этого предположения свидетельствуют результаты измерения электропроводности [11]. Электропроводность (а следовательно, и концентрация дефектов) в необлученных кристаллах уменьшается в ряду фторидов при переходе от соединения с большей энергией решетки к соединению с меньшей энергией решетки;

2) если же облучение указанными дозами сопровождается образованием новых дефектов, то их концентрация в  $\text{CaF}_2$  больше, чем в  $\text{SrF}_2$ . Правда, трудно представить себе, что генерация новых дефектов в  $\text{CaF}_2$  протекает энергичнее, чем в  $\text{SrF}_2$ , поскольку энергия связи ионов в ре-

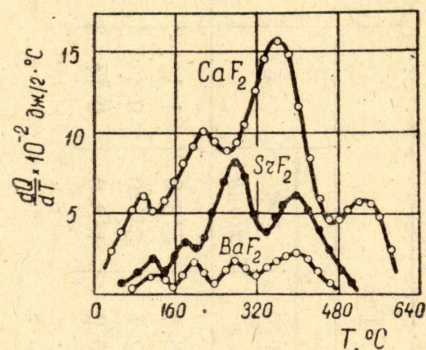


Рис. 1. Спектры выделения запасенной энергии в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , облученных  $\gamma$ -лучами (поглощенная доза  $6,25 \cdot 10^7 \text{ рад}$ ; вес образцов  $\text{CaF}_2$   $m = 5,136 \text{ г}$ ,  $\text{SrF}_2$   $m = 5,718 \text{ г}$ ,  $\text{BaF}_2$   $m = 7,502 \text{ г}$ ).

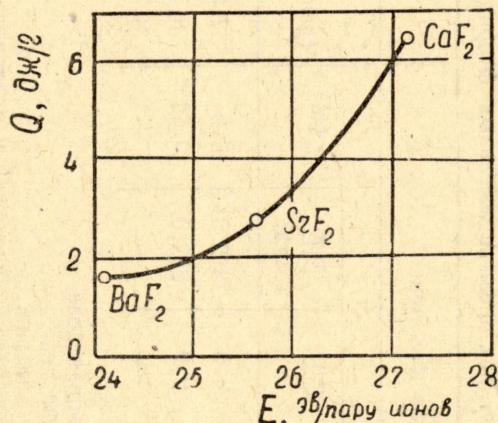


Рис. 2. Запасенная энергия в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов, облученных в реакторе в течение 9 час.



Таблица 1

Запасенная энергия в кристаллах щелочноземельных фторидов после действия различных видов излучения

Материал	Рентгеновские лучи					Гамма-лучи					Реактор (время об-лучения 9 час.)	
	$D$ (рентген)	$D_n$ (рад)	$Q$		$\eta$ (%)	$D$ (рентген)	$D_n$ (рад)	$Q$		$\eta$ (%)	$Q$	
			$\frac{\partial \mathcal{E}}{g}$	$\frac{\partial \mathcal{E}}{\text{моль}}$				$\frac{\partial \mathcal{E}}{g}$	$\frac{\partial \mathcal{E}}{\text{моль}}$		$\frac{\partial \mathcal{E}}{g}$	$\frac{\partial \mathcal{E}}{\text{моль}}$
CaF <sub>2</sub>	$3,6 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^6$	4,0	312,0	5,9	$7,3 \cdot 10^7$	$6,25 \cdot 10^7$	6,8	518,0	1,1	6,3	492,0
SrF <sub>2</sub>	$3,7 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$	2,0	252,0	0,68	$8,1 \cdot 10^7$	$6,25 \cdot 10^7$	2,7	340,0	0,43	2,8	352,0
BaF <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	$8,3 \cdot 10^7$	$6,25 \cdot 10^7$	0,9	158,0	0,14	1,6	280,0

Примечание:  $D$  — экспозиционная доза,  
 $D_n$  — поглощенная доза,  
 $Q$  — запасенная энергия,  
 $\eta$  — отношение запасенной энергии к поглощенной.



шетке для  $\text{CaF}_2$  больше, чем для  $\text{SrF}_2$ , поэтому связь труднее нарушить, очевидно, в  $\text{CaF}_2$ . Однако обратный процесс — радиационно-термический отжиг в  $\text{CaF}_2$  — должен протекать медленнее, чем в  $\text{SrF}_2$  (относительный свободный объем в  $\text{CaF}_2$  меньше, чем в  $\text{SrF}_2$ , поэтому диффузионные процессы будут в  $\text{CaF}_2$  протекать медленнее).

Возможно, одновременное наличие обоих факторов (пункты 1 и 2) обеспечивает большую концентрацию дефектов в облученном  $\text{CaF}_2$ , чем в  $\text{SrF}_2$ , что проявляется не только в величине запасенной энергии. Так, исследования по термовысвечиванию облученных рентгеновскими лучами образцов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  свидетельствуют, что запасенная светосумма в  $\text{CaF}_2$  в несколько раз больше, чем в  $\text{SrF}_2$ .

Исследования по запасенной энергии на новой группе ионных кристаллов — фторидах щелочноземельных металлов — подтвердили положения, выдвигаемые в ряде работ [1, 11, 12] о закономерной связи изменения свойств материалов под действием излучения от их энергии кристаллической решетки.

Согласно этим положениям физико-химические свойства соединений определяются их химическим составом, энергией связи ионов в решетке; эта же зависимость сохраняется и в случае изменения свойств материалов под действием излучения. Авторы [1, 11, 12] предполагают, что в кристаллах с большей энергией решетки сохраняется после облучения больше дефектов, а следовательно, и изменение свойств будет более значительное, чем в кристаллах со слабой связью ионов в решетке.

Нашими исследованиями показано, что при действии различных видов излучения: рентгеновского,  $\gamma$ -лучей и реакторного облучения в ряду фторидов щелочноземельных металлов наибольшая энергия запасается в  $\text{CaF}_2$ , меньшая в  $\text{SrF}_2$  и еще меньшая в  $\text{BaF}_2$ .

Можно предположить, что после прекращения воздействия излучения в более устойчивом соединении —  $\text{CaF}_2$ , сохраняется дефектов больше, чем в менее устойчивом —  $\text{BaF}_2$ .

### Кинетика запасенной энергии при облучении

Изменение величины запасенной энергии при облучении различными дозами позволяет судить о поведении материала в поле радиации, что представляет определенный теоретический и практический интерес.

Зависимость запасенной энергии в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  от дозы исследована нами для  $\gamma$ -излучения.

Как видно из рис. 3, во всем интервале исследуемых доз запасенная энергия в  $\text{CaF}_2$  превосходит запасенную энергию в  $\text{SrF}_2$  и тем более в  $\text{BaF}_2$ , т. е. сохраняется выше рассмотренная зависимость от энергии решетки соединения. Кинетика запасенной энергии в зависимости от поглощенной дозы имеет для всех трех составов одинаковый вид: быстрый рост запасенной энергии в начале облучения до доз  $3 \cdot 10^8$  рад и выход на насыщение при больших дозах.

В  $\text{CaF}_2$  происходит медленный, почти линейный рост запасенной энергии при дозах больше  $3 \cdot 10^8$  рад. Величина запасенной энергии в  $\text{CaF}_2$  при максимальной дозе облучения  $8,7 \cdot 10^8$  рад ( $10^9$  рентген) составляет 12 дж/г.

Можно предположить, что рост запасенной энергии с дозой обусловлен преобладанием процесса генерации дефектов над радиационно-термическим отжигом. Тенденция запасенной энергии к насыщению в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  обусловлена, по-видимому, установлением равновесия между этими двумя процессами. Для  $\text{CaF}_2$  выхода запасенной энергии на насыщение не наблюдается, возможно, потому, что в исследуемом интервале поглощенных доз процесс генерации дефектов преобладает над процессом радиационно-термического отжига.



Кинетика изменения запасенной энергии с ростом поглощенной энергии позволяет определить долю запасенной энергии в поглощенной и изменение ее от дозы облучения. Из приведенной на рис. 4 дозной зависимости отношения запасенной энергии к поглощенной следует, что при одинаковой поглощенной дозе процент запасенной энергии больше для

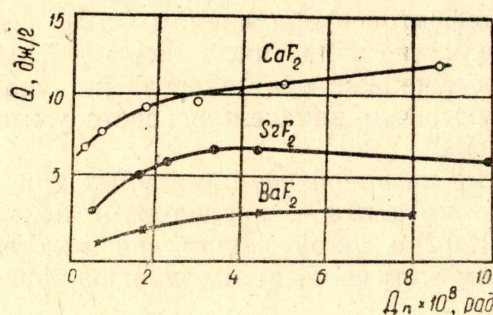


Рис. 3. Зависимость запасенной энергии во фторидах щелочноземельных металлов от поглощенной дозы при облучении  $\gamma$ -лучами

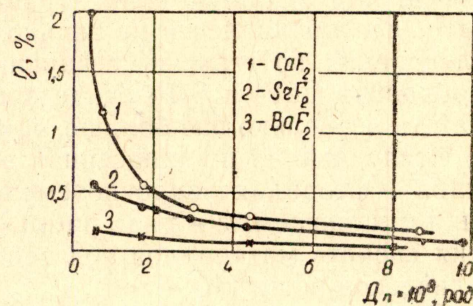


Рис. 4. Зависимость отношения запасенной энергии к поглощенной от поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения

$\text{CaF}_2$  и меньше для  $\text{BaF}_2$  (см. также табл. 1), т. е.  $\text{CaF}_2$  является более эффективным аккумулятором энергии излучения.

С ростом поглощенной дозы запасенная энергия растет, но отношение запасенной энергии к поглощенной ( $\eta$ ) уменьшается. Образно говоря, с ростом дозы облучения уменьшается эффективность запасаения энергии или к. п. д. аккумуляирования энергии кристаллом.

Если  $\eta$  для  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  слабо изменяется с дозой облучения, то для  $\text{CaF}_2$  зависимость  $\eta$  от дозы облучения приближается по характеру к экспоненте.  $\text{CaF}_2$  является более эффективным аккумулятором энергии при малых поглощенных дозах (табл. 1).

При малых поглощенных дозах  $\eta$  составляет для  $\text{CaF}_2$  несколько процентов, в то время как для  $\text{SrF}_2$  почти на порядок меньше. При больших поглощенных дозах запасенная энергия составляет для  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  десятые, а для  $\text{BaF}_2$  даже сотые доли процента от поглощенной кристаллом энергии.

Большое значение  $\eta$  для малых поглощенных доз объяснить можно, очевидно, следующим. Как известно, в реальном кристалле всегда имеется определенное количество дефектов, поэтому при малых поглощенных дозах образование дефектов под действием излучения будет происходить в первую очередь на имеющихся в кристалле до облучения нарушениях структуры. Сюда относится, например, образование центров окраски на имеющихся в кристалле вакансиях, образование вакансий на каких-либо нарушениях структуры [13]. Эти процессы происходят с малыми затратами энергии.

Дальнейшее облучение сопровождается образованием дефектов за счет нарушения структуры самого вещества, что, очевидно, требует больших затрат энергии излучения; к тому же с ростом дозы облучения растет концентрация дефектов, что обуславливает, в свою очередь, усиление радиационно-термического отжига, вклад которого в начальной стадии облучения, по-видимому, незначителен.



## Влияние различных видов излучения на устойчивость дефектов в кристаллах $\text{CoF}_2$ , $\text{SrF}_2$ и $\text{BaF}_2$

Характеристикой дефектов, создаваемых излучением, могут служить спектры выделения запасенной энергии.

Как видно из рис. 1, в спектрах выделения запасенной энергии в кристаллах фторидов, облученных  $\gamma$ -лучами, наблюдается четыре пика, соответствующих или же четырем разным типам дефектов или же, по крайней мере, одному и тому же типу дефекта, по различным его энергетическим состояниям. Этот вопрос для щелочноземельных фторидов до настоящего времени остается открытым. Одинаковое количество пиков в спектрах всех трех кристаллов свидетельствует, что в материалах с одинаковой структурой под действием излучения образуются аналогичные дефекты.

Максимумы пиков выделения запасенной энергии в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  совпадают и приходятся на температуры  $120^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $280^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$ . Максимумы трех пиков выделения запасенной энергии в  $\text{CaF}_2$  сдвинуты в область более высоких температур, чем в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , и приходятся на температуры  $220^\circ\text{C}$ ,  $360^\circ\text{C}$  и  $520^\circ\text{C}$ . Это дает возможность предположить, что дефекты в  $\text{CaF}_2$ , наведенные  $\gamma$ -излучением, являются термически более устойчивыми, чем в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . В пользу этого предположения говорит и тот факт, что выделение запасенной энергии, а следовательно, и отжиг дефектов в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , облученных указанной дозой, прекращается при нагревании до  $520^\circ\text{C}$ , в то время как в  $\text{CaF}_2$  — лишь при нагревании выше  $600^\circ\text{C}$ .

В спектрах выделения запасенной энергии кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , облученных рентгеновскими лучами, наблюдается лишь три пика: в  $\text{CaF}_2$  с максимумами при температурах  $120$ — $130^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$  и  $310^\circ\text{C}$ , в  $\text{SrF}_2$  — соответственно  $100$ — $130^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  и  $280^\circ\text{C}$  (рис. 5 и рис. 6). При облучении

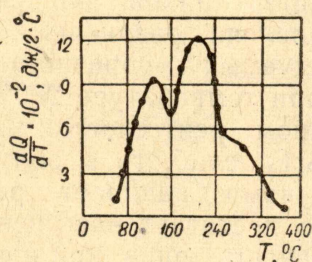


Рис. 5. Спектр выделения запасенной энергии в кристалле  $\text{CaF}_2$ , облученном рентгеновскими лучами (поглощенная доза  $6,6 \cdot 10^5$  рад,  $m = 4,07$  г)

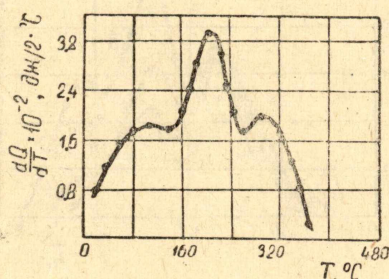


Рис. 6. Спектр выделения запасенной энергии в кристалле  $\text{SrF}_2$ , облученном рентгеновскими лучами (поглощенная доза  $3 \cdot 10^7$  рад,  $m = 3,65$  г)

рентгеновскими лучами также сохраняется зависимость термической устойчивости дефектов от химического состава соединения.

Сравнивая спектры выделения запасенной энергии кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , облученных рентгеновскими и  $\gamma$ -лучами, можно заключить, что пики в низкотемпературной области (до  $300^\circ\text{C}$ ) имеют максимумы при одинаковых температурах, при действии электромагнитного излучения образуются аналогичные дефекты в этой области.

В области температур выше  $300^\circ\text{C}$  в  $\text{SrF}_2$ , облученном рентгеновскими лучами, отсутствует пик при температуре  $400^\circ\text{C}$ , а в  $\text{CaF}_2$  — пик при



520°C. Интенсивный пик при температуре 360°C в облученном  $\gamma$ -лучами  $\text{CaF}_2$  слабоинтенсивен и имеет максимум при 310°C при облучении рентгеновскими лучами. Следует заметить, что пики в области температур до 220°C имеют примерно одинаковую интенсивность в кристаллах одного и того же состава, облученных указанными видами излучения.

Вышеизложенные результаты можно объяснить следующим образом. При облучении рентгеновскими лучами (поглощенная доза мала) вклад в запасенную энергию вносят дефекты, образуемые излучением на уже имеющихся в кристалле до облучения нарушениях структуры. Поскольку эти дефекты образуются с минимальными затратами энергии, их разрушение также происходит легко. Эти дефекты, по-видимому, и определяют пики в запасенной энергии при температурах до 220°C.

Структурные нарушения при облучении рентгеновскими лучами, очевидно, незначительны, что и обуславливает слабые пики в запасенной энергии в  $\text{CaF}_2$  при температуре 310°C и в  $\text{SrF}_2$  — при 280°C и отсутствие пиков в высокотемпературной области. Облучение же  $\gamma$ -лучами (большие поглощенные дозы) сопровождается нарушениями структуры вещества и появлением, по-видимому, новых дефектов, что находит проявление в появлении в  $\text{CaF}_2$  пика при температуре 520°C и сильного пика при 360°C. В  $\text{SrF}_2$  также появляется два пика: при температуре 380—400°C и 500°C (рис. 7, кривые 1 и 3). В пользу этого предположения говорят результаты работы Фонга [14] по оптическому поглощению облученного  $\gamma$ -лучами  $\text{CaF}_2$ , а также наши исследования по радиолизу порошков фторидов.

Представляет интерес проследить изменение интенсивности пиков с дозой облучения, что мы и сделаем на примере  $\text{SrF}_2$ . Сравнивая рис. 6 и 7, замечаем, что в облученном рентгеновскими лучами  $\text{SrF}_2$  наиболее интенсивны пики при температурах 100—130°C и 200°C. В облученном  $\gamma$ -лучами (рис. 7, кривые 1 и 3)  $\text{SrF}_2$  интенсивность этих пиков почти не

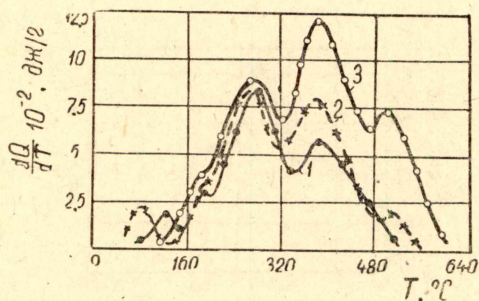


Рис. 7. Спектры выделения запасенной энергии в кристаллах  $\text{SrF}_2$ , облученных  $\gamma$ -лучами и в реакторе:

- 1 — облучение  $\gamma$ -лучами, поглощенная доза —  $6,25 \cdot 10^7$  рад,  $m = 5,7182$  г;
- 2 — облучение в реакторе в течение 9 час.  $m = 6,602$  г;
- 3 — облучение  $\gamma$ -лучами, поглощенная доза  $1 \cdot 10^9$  рад,  $m = 5,718$  г

меняется (несоответствие интенсивностей пиков на рисунках обусловлена различием в весе исследуемых образцов). Если пик при температуре 280°C в облученном рентгеновскими лучами  $\text{SrF}_2$  слаб, то в облученном  $\gamma$ -лучами начинает расти и также достигает насыщения: интенсивность пика при поглощенных дозах  $6,25 \cdot 10^7$  и  $1 \cdot 10^9$  рад почти одинакова (рис. 7, кривые 1 и 3).

Пик при температуре 400°C, отсутствующий в облученном рентгеновскими лучами  $\text{SrF}_2$ , появляется в облученном  $\gamma$ -лучами дозой  $6,25 \cdot 10^7$  рад (интенсивность его несколько меньше интенсивности пика при температу-

ре 280°C) и продолжает расти при дальнейшем облучении). Если в облученном  $\gamma$ -лучами  $\text{SrF}_2$  (поглощенная доза  $6,25 \cdot 10^7$  рад) отсутствует пик при температуре 500°C, то в облученном поглощенной дозой  $1 \cdot 10^9$  рад этот пик достигает значительной величины.

Итак, в спектре запасенной энергии облученного электромагнитным излучением (рентгеновскими и  $\gamma$ -лучами) кристалла  $\text{SrF}_2$  с ростом поглощенной дозы появляются новые пики, причем каждый вновь появляю-



щийся пик имеет температуру более высокую, чем предшествующие пики. Аналогичное явление наблюдается и для  $\text{CaF}_2$ . Можно предположить, что в щелочноземельных фторидах с ростом поглощенной дозы идет трансформация одних дефектов в другие, термически более устойчивые.

Для выяснения влияния корпускулярного излучения на спектры выделения запасенной энергии были проведены исследования облученных в реакторе образцов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ .

В одной из наших работ [10] установлено, что спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ , облученных рентгеновскими лучами и протонами, подобны. В спектрах оптического поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ , облученных  $\gamma$ -лучами и в реакторе, в области длин волн от 220 до 1100 мкм наблюдается, как и в облученных рентгеновскими лучами и протонами, четыре полосы поглощения с максимумами при 225, 335, 400 и 580 мкм. Такая аналогия в спектрах оптического поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ , облученных различными видами излучений, позволяет сделать предположение об аналогии радиационных нарушений. В пользу этого предположения говорят и исследования спектров выделения запасенной энергии, результаты которых приведены на рис. 8.

Закономерное различие площадей, ограниченных кривыми  $\frac{dQ}{dT}$  для исследуемых кристаллов, свидетельствует о наличии зависимости величины запасенной энергии от химического состава соединения и для облучения в реакторе.

В спектрах выделения запасенной энергии наблюдается для каждого материала по пять пиков. При переходе от  $\text{BaF}_2$  к  $\text{CaF}_2$ , т. е. по мере увеличения энергии решетки соединения, происходит смещение максимумов пиков в область более высоких температур (см. рис. 8 и табл. 2). Это обстоятельство свидетельствует о том, что дефекты, наведенные облучением в реакторе, являются термически более устойчивыми в материале с большей энергией решетки  $\text{CaF}_2$ , т. е. наблюдается аналогия в свойствах дефектов как и в случае рентгеновского и  $\gamma$ -излучений.

Таблица 2

Температуры максимумов пиков выделения запасенной энергии в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , облученных различными видами излучений

Материал	Температуры максимумов пиков выделения энергии, °C												
	Рентгеновские лучи			-лучи				Реактор					
CaF <sub>2</sub>	120—130	220	310	100	220	360	520		180	210	300	380	520
SrF <sub>2</sub>	100—130	200	280	120	200	280	380	500	90	200	280	380	500
							400						
BaF <sub>2</sub>	—	—	—	120	200	280	400		50	130	200	290	400

В спектрах оптического поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , приведенных на рис. 9, наблюдается четыре полосы поглощения с максимумами, приходящимися в  $\text{CaF}_2$  на длины волн 225, 335, 400 и 580 мкм и в  $\text{SrF}_2$  — 330, 400, 500, 630 мкм.

Аналогия в спектрах оптического поглощения и спектрах выделения запасенной энергии кристаллов, облученных в реакторе, подтверждает предположение об аналогии дефектов во фторидах щелочноземельных металлов, наводимых определенным видом излучения. Даже из спектров оптического поглощения, облученных в реакторе  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , следует, что концентрация дефектов в  $\text{CaF}_2$  при равных условиях облучения значительно больше, чем в  $\text{SrF}_2$ , что и находит проявление в величине за-



пасенной энергии (о концентрации дефектов мы судим по интенсивности полос поглощения).

Сравнивая спектры выделения запасенной энергии в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , облученных  $\gamma$ -лучами и в реакторе (рис. 1, 7, 8, табл. 2), можно судить об аналогии дефектов, создаваемых различными видами излучений. Так, например, для  $\text{SrF}_2$  максимумам пиков выделе-

ния запасенной энергии соответствуют одинаковые температуры (рис. 7, табл. 2). То же самое справедливо и для кристалла  $\text{BaF}_2$  с той лишь

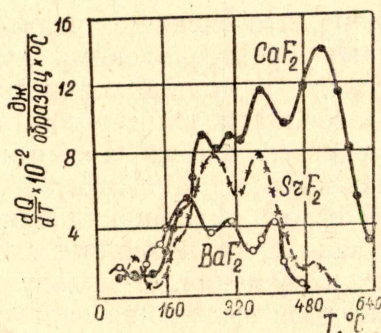


Рис. 8. Спектры выделения запасенной энергии в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , облученных в реакторе в течение 9 часов. ( $\text{CaF}_2$   $m = 5,136$  г.,  $\text{SrF}_2$   $m = 5,718$  г.,  $\text{BaF}_2$   $m = 7,502$  г)

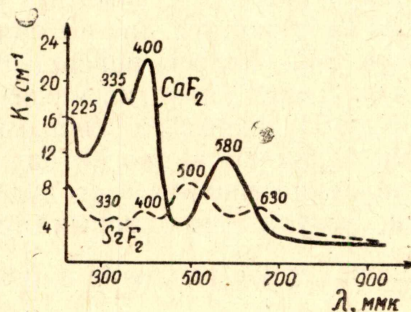


Рис. 9. Спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , облученных в реакторе

разницей, что при облучении в реакторе наблюдается слабый пик при температуре  $50^\circ\text{C}$ , не наблюдаемый в случае облучения кристаллов  $\gamma$ -лучами.

Пик при температуре  $300^\circ\text{C}$ , наблюдаемый для облученного в реакторе  $\text{CaF}_2$ , отсутствует в облученном  $\gamma$ -лучами, но наблюдается для рентгеновских лучей (табл. 2). Следует заметить, что, если для  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  температуры максимумов пиков совпадают при облучении  $\gamma$ -лучами и в реакторе, то в  $\text{CaF}_2$  при облучении в реакторе пики в интервале температур до  $400^\circ\text{C}$  сдвинуты в область более высоких температур, чем в случае облучения  $\gamma$ -лучами (табл. 2).

Аналогичное явление наблюдается для кристаллов  $\text{CaF}_2$  в кривых термовысвечивания (рис. 11). Как видно из рис. 11, максимумы пиков термовысвечивания для  $\text{CaF}_2$ , облученного в реакторе, сдвинуты в область более высоких температур, чем для  $\text{CaF}_2$ , облученного  $\gamma$ -лучами. В то же время наблюдается аналогия не только в числе пиков, но и в соотношении их интенсивностей для  $\text{CaF}_2$ , облученного  $\gamma$ -лучами и в реакторе, свидетельствуя об аналогии действия этих видов излучения.

Объяснить это смещение пиков пока не представляется возможным, но вполне возможно, что для  $\text{CaF}_2$  облучение в реакторе вносит какую-то специфику в сравнении с облучением  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . Так, например, нами замечено, что облученные в реакторе кристаллы  $\text{CaF}_2$  обладают более сильной наведенной активностью, чем кристаллы  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ .

Как известно, в случае облучения в реакторе очень трудно проводить дозиметрию излучения. Для этих целей вполне целесообразно использовать калориметрический метод. Зная зависимость запасенной энергии от поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения (рис. 3), можно определить по величине запасенной энергии, выделяемой из облученного в реакторе кристалла, какую поглощенную дозу получил этот материал в реакторе. Здесь мы исходим из положения, что облучение  $\gamma$ -лучами и в реакторе аналогично, равноценно. Так, для  $\text{CaF}_2$ , облученного в реакторе в течение



9 час., запасенная энергия составляет  $6,5 \text{ дж/г}$ . В случае  $\gamma$ -излучения это соответствует поглощенной дозе  $4,8 \cdot 10^7 \text{ рад}$ . Можно, очевидно, с определенным приближением (так как интенсивности излучения различны) считать, что в месте облучения  $\text{CaF}_2$  в реакторе мощность дозы излучения соответствует  $1700 \text{ р/сек}$ .

Выше сказанное есть только лишь рекомендация, расширяющая возможности калориметрических исследований запасенной энергии для целей дозиметрии, и требующая детальной и тщательной проверки и разработки.

#### О природе дефектов, ответственных за запасенную энергию в кристаллах $\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$ и $\text{BaF}_2$

Определять наличие тех или других дефектов в твердом теле можно по изменению какого-либо свойства. У фторидов щелочноземельных металлов наиболее подробно изучены оптические свойства. Однако эти исследования не позволяют авторам сделать однозначных выводов о природе дефектов. Так, например, замеченное Лисициной [15] различие в кинетике роста полос поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ , облученных протонами, позволяет сделать предположение, что за полосы поглощения 225, 335 и 400  $\text{ммк}$  ответственны дефекты, отличные по своей природе от дефектов, ответственных за полосу поглощения 560  $\text{ммк}$ .

Другие авторы [16] приписывают всем четырем полосам поглощения, наблюдаемым в области длин волн 220—1000  $\text{ммк}$ , один и тот же тип дефекта.

Исследования запасенной энергии в сочетании с другими проводимыми нами исследованиями (оптического поглощения, термовысвечивания) позволяют высказать некоторые предположения относительно природы дефектов, ответственных за запасенную энергию.

В работах Головчанского и др. [20] высказывается предположение, что за запасенную энергию в щелочногалогидных кристаллах, облученных протонами, ответственны центры окраски ( $F$ ,  $M$ -центры и более сложные центры). Представляется интересным установить, справедливо ли это положение и для фторидов щелочноземельных металлов.

С этой целью по спектру поглощения кристалла  $\text{CaF}_2$ , облученного  $\gamma$ -лучами (рис. 10), была рассчитана концентрация центров окраски, ответственных за поглощение в области длин волн 220—1100  $\text{ммк}$  (табл. 3). Расчет производился по формуле Смакулы [17], которая

Таблица 3

Положение максимума полосы, $\text{ммк}$	$w$ (эв)	$k$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$N$ ( $\text{см}^{-3}$ )
580	0,372	8,7	$3,4 \cdot 10^{16}$
400	0,496	16,6	$8,8 \cdot 10^{16}$
335	0,65	14,5	$10 \cdot 10^{16}$
225	0,5	13,9	$7,4 \cdot 10^{16}$

в предположении, что сила осциллятора для  $\text{CaF}_2$  равна 1 для всех полос поглощения, принимает вид

$$N = 1,06 \cdot 10^{16} k w, \quad [18]$$

где  $k$  — коэффициент поглощения в максимуме полосы ( $\text{см}^{-1}$ );  
 $w$  — ее полуширина (эв).



Суммарная концентрация центров окраски равна  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Запасенная энергия для этого случая равна  $2 \cdot 10^{19} \text{ эв}$ . Если считать ответственными за запасенную энергию в кристаллах  $\text{CaF}_2$  простые центры (типа  $F$ -центра в щелочногалоидных кристаллах), то их концентрация должна быть для указанного случая порядка  $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (предположение, что энергия такого центра не превосходит ширины запретной зоны  $\text{CaF}_2$   $\Delta = 13,5 \text{ эв}$ ).

Как видим, концентрации центров окраски, определенные оптическим способом и приближенным расчетом, исходя из величины запасенной энергии, не совпадают. Это обстоятельство позволяет сделать следующие предположения:

1. За запасенную энергию в кристаллах щелочноземельных фторидов ответственны не только простые, но и сложные центры окраски (возможно, коагулянты простых центров).

2. За запасенную энергию ответственны не только дефекты, определяемые оптическим способом в интервале длин волн 220—1100 мкм. В пользу этого предположения говорят данные Л. А. Лисицыной, согласно которым в спектре оптического поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ , облученных протонами, помимо «традиционных» полос с максимумами при 225, 335, 400 и 560 мкм наблюдаются в далекой ультрафиолетовой области спектра две новые полосы с максимумами при 193 мкм (6,4 эв) и 187 мкм (6,7 эв). Автором также обнаружено появление, при больших дозах облучения (начиная с  $10^{15} \text{ протон/см}^2$ ), дополнительной полосы с максимумом при 800 мкм. Появление этой полосы было замечено также Фонгом [14] в облученных  $\gamma$ -лучами кристаллах  $\text{CaF}_2$ .

Очевидно, дефекты, ответственные за указанные полосы, вносят также определенный вклад в суммарную величину запасенной энергии.

Совместное исследование запасенной энергии, оптического поглощения и термовысвечивания позволило нам ответить на вопрос: электронно-дырочные ли дефекты ответственны за запасенную энергию или же дополнительно какие-то другие дефекты?

Прежде всего измерение спектров оптического поглощения в процессе термического отжига, облученного  $\gamma$ -лучами  $\text{CaF}_2$ , указывает, что в области температур до  $360^\circ\text{C}$  наблюдается уменьшение интенсивно-

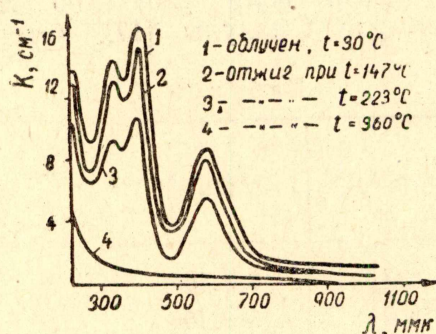


Рис. 10. Изменение спектров оптического поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ , облученных  $\gamma$ -лучами, при термическом отжиге.

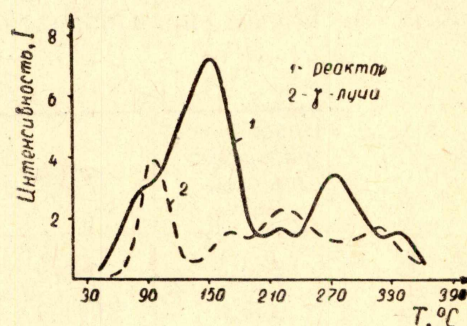


Рис. 11. Кривые термовысвечивания кристаллов  $\text{CaF}_2$ , облученных  $\gamma$ -лучами и в реакторе ( $g = 5^\circ \text{ C/мин}$ )

сти полос поглощения (рис. 10). При этом не наблюдается предпочтительного изменения интенсивности какой-либо из четырех полос, интенсивность полос уменьшается равномерно; в указанной области температур происходит полностью их отжиг.



При нагревании облученных кристаллов  $\text{CaF}_2$  обнаружено четыре пика на кривой термовысвечивания в области температур от комнатных до 300—360 °C (рис. 11, кривая 2). Поскольку термolumинесценция кристаллов обусловлена разрушением электронно-дырочных центров, можно предположить, что за полосы поглощения 225, 335, 400 и 560 мкм ответственны в кристаллах  $\text{CaF}_2$  электронные и дырочные центры.

Нагрев кристаллов  $\text{CaF}_2$  в области температур 360—550 °C не сопровождается люминесценцией. Это дает основание предположить, что за пики выделения запасенной энергии при температуре 360 °C и 520 °C в кристаллах  $\text{CaF}_2$  ответственны другие дефекты, но только не электронно-дырочного типа. Возможно, в указанной области температур отжигаются дефекты, ответственные за оптическое поглощение при длинах волн 193 мкм и 187 мкм, природа которых не выяснена.

Наблюдаемое интенсивное газовыделение при нагревании облученного  $\gamma$ -лучами порошка  $\text{CaF}_2$  в области температур около 360 °C позволяет предположить, что в этой области температур и выше происходит, очевидно, отжиг более сложных нарушений структуры  $\text{CaF}_2$ , чем электронно-дырочные центры.

### Выводы

1. На примере ионных кристаллов — фторидов щелочноземельных металлов, подтверждена установленная для щелочногалогенидных кристаллов зависимость изменения свойств под действием излучения от химического состава соединений. Характеристикой изменения свойств под действием излучения выбрана запасенная энергия.

2. Запасенная энергия характеризует стойкость радиационных нарушений в ионных кристаллах различного состава и является характеристикой суммарных радиационных нарушений, сохранившихся в кристалле после воздействия излучения.

3. Для щелочноземельных фторидов, облученных рентгеновскими,  $\gamma$ -лучами и в реакторе, наблюдается уменьшение запасенной энергии по мере перехода от материала с большей энергией решетки  $\text{CaF}_2$  к материалу с наименьшей энергией решетки —  $\text{BaF}_2$ .

4. Спектры выделения запасенной энергии кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , облученных  $\gamma$ -лучами и в реакторе, аналогичны, что дает основание высказаться и за аналогичность дефектов, создаваемых различными по природе видами излучения.

5. Максимумы пиков выделения запасенной энергии в  $\text{CaF}_2$  сдвинуты в область более высоких температур, чем в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , что дает возможность сделать предположение о большей устойчивости дефектов, наведенных излучением в  $\text{CaF}_2$  — материале с большей энергией решетки.

6. Кинетика запасенной энергии от дозы излучения имеет две стадии. При облучении  $\gamma$ -лучами в интервале поглощенных доз до  $3 \cdot 10^8$  рад наблюдается интенсивное запасание энергии. Дальнейшее облучение сопровождается тенденцией запасенной энергии в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  к насыщению; в  $\text{CaF}_2$  выхода запасенной энергии на насыщение не наблюдается.

7. Зависимость запасенной энергии от поглощенной дозы дает возможность использовать калориметрический метод для дозиметрии.

8. На примере  $\text{SrF}_2$  показано, что с ростом поглощенной дозы в спектре запасенной энергии происходит появление новых пиков, обусловленных, по-видимому, появлением новых дефектов.

9.  $\text{CaF}_2$  в ряду щелочноземельных фторидов является наиболее эффективным аккумулятором энергии излучения. Наиболее эффективное запасание энергии наблюдается при малых поглощенных дозах (рент-



геновские лучи). С ростом дозы излучения процент запасенной энергии от поглощенной уменьшается. Запасенная энергия при облучении  $\gamma$ -лучами составляет от поглощенной кристаллом энергии от сотой доли процента для  $BaF_2$  до нескольких процентов для  $CaF_2$ .

10. Вклад в запасенную энергию в  $CaF_2$  вносят не только дефекты, ответственные за оптическое поглощение при данных волн 225, 335, 400 и 560 мкм. Дефекты, ответственные за эти полосы поглощения, носят электронно-дырочный характер и ответственны за запасенную энергию в области температур от комнатных до 300—330°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев. Действие излучений на ионные структуры. Госатомиздат, М., стр. 100, 1962.
2. Дж. Динс, Дж. Винийард. Радиационные эффекты в твердых телах. ИЛ, М., стр. 114, 1960.
3. A. W. Overhauser. Phys. Rev., 94, 1551, 1954.
4. K. Kobayashi. Phys. Rev., 102, 348, 1956.
5. J. Trnka. Czechosl. Journ. Phys., 8, 1958.
6. T. T. Phelps, E. Pearlstun. Phys. Rev., 128, 4, 1962.
7. N. Z. Hennep. Ang. Phys., 48, Xvb, 1963.
8. А. В. Кузьмина. Диссертация. Томск, 1964.
9. И. В. Степанов, М. А. Васильева. Сб. «Рост кристаллов». Изд. АН СССР, 1957.
10. Р. Егер. Дозиметрия и защита от излучений. Госатомиздат, М., 1961.
11. Е. К. Завадовская, Н. М. Тимошенко, В. А. Попов, В. А. Чернышев, Л. А. Лисицина. Изв. ТПИ, т. 139, стр. 309, 1965.
12. А. А. Воробьев. Действие излучений на свойства материалов. Тр. конф., Новосибирск, стр. 5, 1963.
13. H. Peisl. Z. Angew. Phys., 14, H. 9, 529, 1962.
14. F. K. Fong. J. Chem. Phys., 41, 3, 1964.
15. Л. А. Лисицына. Опт. и спектроскопия. 19, стр. 295, 1965.
16. P. Gorlich, H. Karras, W. Lüdke, H. Mothes, R. Reimann. Phys. Stat. Sol., 3, 378, 1963.
17. Smakula. Z. Phys., 59, 603, 1930.
18. S. Barile. J. Chem. Phys., 20, 297, 1952.
19. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Н. М. Тимошенко, И. С. Шишкин. ПТЭ, 5, 1966.
20. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Е. М. Головчанский, В. Г. Вахромеев. Изв. вузов. Физика, 4, 1966.